

EFFET DES MICELLES CATIONIQUES SUR LES VITESSES RELATIVES DES  
REACTIONS COMPETITIVES DE TYPE SUBSTITUTION-ELIMINATION

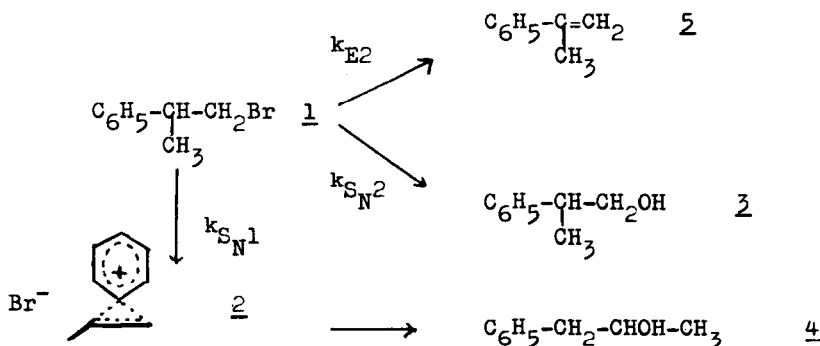
Claude LAPINTE et Paulette VIOUT

Groupe de Recherche n° 12, CNRS, 2 à 8 rue H. Dunant, 94 - Thiais, France

(Received in France 13 February 1973; received in UK for publication 19 February 1973)

Nous avons précédemment montré que les tensio-actifs cationiques, aux concentrations micellaires, orientent les réactions compétitives de type  $S_N1$  et  $S_N2$  vers le processus bimoléculaire, par accélération de ce dernier et ralentissement de la réaction  $S_N1$  (1). Nous avons attribué ce phénomène à divers facteurs et, notamment, à l'augmentation d'activité des ions  $HO^-$  dans le milieu micellaire. Si une telle hypothèse était exacte, une compétition entre deux réactions bimoléculaires concurrentes de type  $S_N2$ -E2 devrait être orientée vers le processus d'élimination. En effet, il est connu que les vitesses des réactions d'élimination sont plus sensibles à l'augmentation de la basicité de l'anion que les réactions de substitution (2).

Afin de vérifier si tel est effectivement le cas, nous avons choisi le bromo-1 phényl-2 propane 1 qui conduit à côté des produits de substitution, à une proportion notable de produit d'élimination. On sait en effet que ce substrat, en milieu aqueux et en présence de soude, donne trois réactions compétitives suivant le schéma réactionnel ci-dessous, proposé par Winstein et Schleyer pour les réactions des tosylates  $\beta$ -aryl-propyliques (3).



La vitesse de réaction est suivie par spectrophotométrie dans l'ultra-violet à 246 nm, grâce à l'apparition de la bande d'absorption du phényl-2 propène 2 produit d'élimination.\* Les deux alcools isomères 3 et 4 sont do-

sés par chromatographie en phase gazeuse à la fin de la réaction. Nous avons comparé les proportions de produits formés en présence et en absence d'un tensio-actif cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB),  $[(CH_3)_3 \overset{+}{N}(CH_2)_{15}CH_3] Br^-$ , (Tableau 1).

TABLEAU 1

Mesures effectuées dans l'eau à pH = 13 - Concentration en substrat :  $2 \cdot 10^{-4}$  M - Température : 50°C.

[CTAB]	% Elimination	% Alcool <u>3</u>	% Alcool <u>4</u>	$10^4 k_{obs}$ en $sec^{-1}$
0	55	10	35	0,95
$10^{-2}$	95	2,5	2,5	3,0

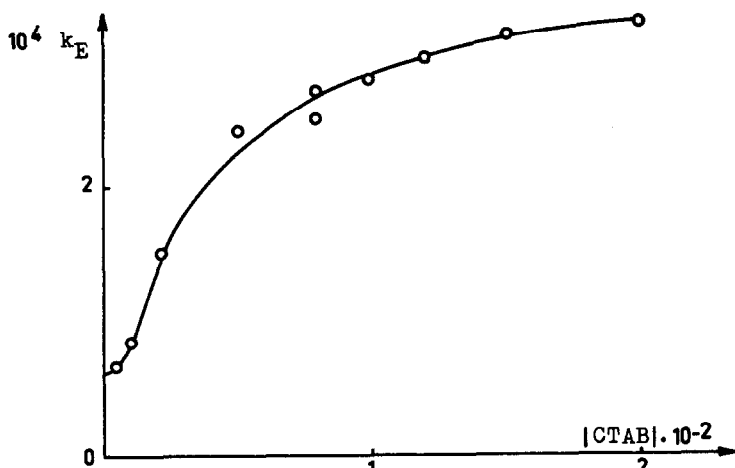
A partir de ces données, nous avons calculé les constantes de vitesse de ces trois réactions compétitives.\*\* Au préalable, nous avons vérifié que, dans les conditions opératoires adoptées, la transformation de 1 en 2 est irréversible et que l'ion phénonium 2 ne conduit qu'à l'alcool secondaire. En effet nous avons constaté que le bromure isomère de 1 ( $C_6H_5-CH_2CHBrCH_3$ ), ne conduit qu'à l'alcool 4. Or s'il y avait retour en arrière de l'ion phénonium il y aurait formation de l'alcool 3, par  $k_{S_N2}$ , comme on le voit sur le schéma.

TABLEAU 2

[CTAB]	$10^4 k_{E2}$ $sec^{-1}$ (*)	$10^4 k_{S_N2}$ $sec^{-1}$ (*)	$10^4 k_{S_N1}$ $sec^{-1}$ (*)
0	0,55	0,10	0,35
$10^{-2}$	2,55	0,22	0,22

(\*) Les expériences ont été effectuées dans des conditions de pseudo-premier ordre.

Les résultats ainsi obtenus montrent que, conformément à nos prévisions, la vitesse de la réaction d'élimination croît plus vite que la réaction  $S_N2$  et que  $S_N1$  est ralentie, comme nous l'avons déjà constaté sur un autre exemple (1). En dosant la proportion de produit d'élimination formé en fin de réaction par spectrophotométrie ultraviolette, nous avons établi la courbe ci-dessous qui représente la variation de  $k_E$  en fonction de la concentration en CTAB.



Cette courbe montre que  $k_E$  croît notablement à partir d'une certaine concentration, voisine de la concentration micellaire critique ( $5 \cdot 10^{-4}$  M), et tend vers une valeur limite pour une concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  M. C'est à partir de cette courbe que les constantes de vitesse de chacune des réactions indiquées dans le Tableau 2 ont été calculées pour une concentration en CTAB donnant l'effet maximum.

Diverses études sur la catalyse micellaire ont été interprétées par une stabilisation électrostatique de l'état de transition négativement chargé par les charges positives des micelles cationiques (4). D'après cette interprétation, on pourrait s'attendre à ce que la réaction  $S_N2$  où la charge négative est délocalisée sur trois atomes dans l'état de transition soit plus favorisée que la réaction E2 où la même charge est délocalisée sur quatre atomes, la stabilisation électrostatique étant d'autant plus grande que la charge est moins dispersée. Puisque l'effet observé va dans le sens opposé, cette explication de la catalyse micellaire est peu satisfaisante.

Le rapprochement des entités réagissantes souvent invoqué pour expliquer l'augmentation de la réactivité dans le milieu micellaire (5) joue de la même façon sur les processus E2 et  $S_N2$ . Quoiqu'un tel facteur intervienne sans aucun doute, il n'est pas suffisant pour expliquer nos résultats.

Un des phénomènes qui pourrait rendre compte de l'accélération plus importante de E2 par rapport à  $S_N2$  est la diminution probable de la constante diélectrique du milieu au voisinage des micelles. On sait en effet que la diminution de polarité du milieu est moins favorable au processus  $S_N2$  qu' E2.

De plus, puisque l'élimination est généralement d'autant plus favorisée que le nucléophile est plus basique, nos observations sont en faveur d'une augmentation de l'activité des ions  $\text{HO}^-$ . Comme nous l'avons déjà suggéré, il semble raisonnable d'admettre qu'au voisinage des micelles les ions  $\text{HO}^-$

sont partiellement désolvatés et, par conséquent, plus actifs. En outre, il est probable qu'au voisinage de la micelle les ions  $\text{HO}^-$  se trouvent sous forme de paires d'ions avec l'ammonium quaternaire provenant de l'équilibre



Or, on sait que, sous cette forme, les anions sont très réactifs(6).

En conclusion, nos résultats montrent que le rapprochement des entités réagissantes n'est pas le seul facteur qui intervienne lors de la catalyse micellaire des réactions provoquées par les anions; la différence de polarité entre les milieux micellaire et aqueux et l'augmentation d'activité des anions au voisinage des micelles jouent très probablement un rôle important.

Nous remercions Mademoiselle TCHOUBAR pour les fructueux conseils qu'elle nous a apportés au cours de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1972, 4221.
- (2) D.V. BANTHORPE, Elimination reactions, Elsevier, Student Edition, 1963, p. 40.
- (3) D.J. RABER et J.M. HARRIS et P.v.R. SCHLEYER, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 4829.  
A.F. DIAZ et S. WINSTEIN, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 4300.
- (4) L.R. ROMSTED et E.H. CORDES, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4404.
- (5) N.P. JENKS, Catalysis in Chemistry and Enzymology, McGraw-Hill, 1969, p. 407.
- (6) J. UGELSTAD, T. ELLINGSEN, A. BERGE, Acta. chem. scand., 1966, 20, 1593.
- (7) A.A. FROST et R.G. PEARSON, Kinetics and mechanism, Wiley Intern. Ed., 2<sup>nd</sup> ed., p. 160.

\* Dans le cas de réactions de pseudo-premier ordre, la variation de la concentration de l'un des produits formés en fonction du temps permet de déterminer la constante de vitesse globale,  $k_{\text{obs}}$  (7).

\*\* Les constantes de vitesse de chaque réaction sont calculées d'après le système d'équations :

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{E}2} + k_{\text{S}_{\text{N}}2} + k_{\text{S}_{\text{N}}1}$$

$$k_{\text{E}2}/k_{\text{S}_{\text{N}}2} = 5 / 3 ; \quad k_{\text{E}2}/k_{\text{S}_{\text{N}}1} = 5 / 4$$